

文章编号: 0253-2239(2010)10-2983-05

# 溶胶凝胶介孔 $\text{AlPO}_4$ 玻璃镶嵌香豆素 102 的 光学性质

李日红 范有余 范金太 张 龙

(中国科学院上海光学精密机械研究所中国科学院强激光材料与技术重点实验室, 上海 201800)

**摘要** 运用新型溶胶凝胶法制备了高比表面积介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃, 并通过浸渍法将香豆素 102 染料镶嵌入该玻璃中。利用激发光谱和荧光光谱方法研究了香豆素 102 染料镶嵌浓度对光学性质和染料分子的形态的影响。激发光谱结果表明, 香豆素 102 单体分子在介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃中的激发带主要在 366 nm 处。随着染料摩尔分数从  $5 \times 10^{-6}$  mol/L 增加到  $5 \times 10^{-3}$  mol/L, 激发峰分裂并逐渐增宽, 说明染料分子在介孔玻璃中逐渐聚集成 J-二聚体。荧光光谱结果显示, 随着染料摩尔分数从  $5 \times 10^{-6}$  mol/L 增加到  $5 \times 10^{-3}$  mol/L, 主要荧光峰从 459 nm 红移到 479 nm。在浓度  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 可调谐宽度达 135 nm。浸析实验证明染料在介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃中稳定性很好。

**关键词** 光学材料; 介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃; 溶胶-凝胶法; 香豆素 102; 光学性质

**中图分类号** O433 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS20103010.2983

## Optical Properties of Coumarin 102 Incorporated in Sol-Gel Mesoporous Aluminum Phosphate Glass

Li Rihong Fan Youyu Fan Jintai Zhang Long

(Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China)

**Abstract** Mesoporous  $\text{AlPO}_4$  glass with high surface area is prepared with new sol-gel processing, followed by incorporating coumarin 102 with dipping method. The effects of coumarin 102 concentration on the optical properties of  $\text{AlPO}_4$  glass and molecular formation of coumarin 102 are studied by excitation spectra and emission spectra methods. The main excitation band placed at 366 nm is ascribed to monomeric coumarin 102 in excitation spectra, and the main excitation band is broadened due to the aggregating of fluorescent dimers in the mesoporous glass as coumarin 102 concentration increases from  $5 \times 10^{-6}$  mol/L to  $5 \times 10^{-3}$  mol/L. Red shift of emission band from 459 nm to 479 nm is observed in emission spectra as coumarin 102 concentration increases from  $5 \times 10^{-6}$  mol/L to  $5 \times 10^{-3}$  mol/L. The tunable width is 135 nm when the concentration is  $5 \times 10^{-3}$  mol/L. The stability of the coumarin 102 absorbed in the  $\text{AlPO}_4$  mesoporous glass is investigated by bleaching experiment.

**Key words** optical materials;  $\text{AlPO}_4$  mesoporous glass; sol-gel method; coumarin 102; optical properties

## 1 引 言

近年来, 功能型的染料镶嵌无机材料的研究成为热点<sup>[1]</sup>。由于功能型染料在无机材料中显示高稳定性和特殊的光学性质, 广泛地应用在光电子领域,

尤其应用为固体染料激光器的增益介质<sup>[26]</sup>。固体染料激光器因其无毒, 无溶剂, 易操作和轻便等优势, 将逐渐取代目前的液体染料激光器。常用的固体染料载体有多孔硅玻璃<sup>[4]</sup>、聚合物<sup>[79]</sup>、分子筛<sup>[10]</sup>

**收稿日期:** 2009-12-15; **收到修改稿日期:** 2010-01-21

**基金项目:** 国家自然科学基金(50802103)资助课题。

**作者简介:** 李日红(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事溶胶凝胶合成多孔玻璃镶嵌激光染料方面的研究。

E-mail: lirihong8123@sina.com

**导师简介:** 张 龙(1974—), 男, 研究员, 主要从事红外玻璃和溶胶凝胶合成技术等方面的研究。

E-mail: lzhang@siom.ac.cn(通信联系人)

以及凝胶<sup>[1113]</sup>等,这些基体材料中染料很容易聚集,染料的发光效率不高。为了实现高效率发光和均匀的光学性质,把染料镶嵌入热稳定性好且具有高比表面积的介孔材料是理想的潜在载体。很多研究已经聚集在非硅的多孔材料,期待通过扩大孔径分布,增强材料的热稳定性和透射率来优化染料发光。

相比多孔硅玻璃,AlPO<sub>4</sub>介孔材料具备更优秀的热稳定性,相似的网络结构,均匀的孔径分布和优秀的透射率,广泛地运用在催化剂,催化剂载体,分子筛以及激光和光电子领域<sup>[1416]</sup>。近几年相当多的研究报道运用溶胶凝胶方法合成介孔AlPO<sub>4</sub>材料或者分子筛镶嵌激光染料,由于其介孔结构对染料分子起到隔离作用,更重要的是,其玻璃的网络由AlO<sub>4</sub>和PO<sub>4</sub>的四面体连接而成<sup>[17]</sup>,类似SiO<sub>2</sub>中SiO<sub>4</sub>四面体,Al的3d空轨道有一定的活性,可以形成六配位的铝,易形成配位键(而硅在四面体氧中基本饱和,表现一定的惰性),从而有利于控制染料的聚集,并实现高浓度镶嵌。最近,用新型溶胶凝胶方法成功制备无色透明,具备高比表面积和均匀孔径分布的块状介孔AlPO<sub>4</sub>玻璃<sup>[17]</sup>,并以此为载体,镶嵌激光染料香豆素102。香豆素102是460 nm附近常用的优秀的蓝光染料,广泛应用在染料激光器,显色以及水下通信等领域。

本文着重研究香豆素102染料分子镶嵌入介孔

AlPO<sub>4</sub>玻璃中的发光特性以及分子的形态。结果发现,香豆素102染料在该玻璃中具备优秀的荧光性质和宽调谐的性能。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

采用两步法制备介孔AlPO<sub>4</sub>玻璃镶嵌香豆素102:

1) 运用溶胶凝胶法制备介孔AlPO<sub>4</sub>玻璃,流程如下:

以1.18 g 乳酸铝(98%,Fluka)和4.00 mL 磷酸(1 mol/L)溶解在去离子水中,1 mol/L的氨水调节PH为3.00,室温下搅拌2 h,在50 °C~100 °C的烘箱中干燥得到透明干凝胶,然后在马弗炉中加热至600 °C进行热处理。采用PH计(WTW PH 320, Germany)精确控制PH至0.01。

介孔玻璃的多孔性质采用BET氮气吸附法分析仪器(Micromeritics ASAP 2010 volumetric adsorption analyzer)在77 K分析比表面积和孔径分布,得到该玻璃的比表面积为464±5 m<sup>2</sup>/g,介孔孔径6.14±0.10 nm,其N<sub>2</sub>吸附-解吸附等温线结果如图1所示。

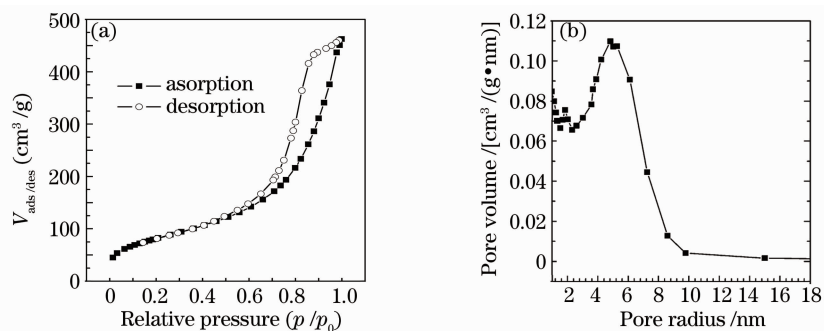


图1 AlPO<sub>4</sub>介孔玻璃600 °C热处理后的N<sub>2</sub>吸附-解吸附等温线(a)和AlPO<sub>4</sub>介孔玻璃的孔径(直径)分布(b)

Fig. 1 Nitrogen absorption-desorption isotherms of AlPO<sub>4</sub> mesoporous glass annealed at 600 °C (a) and the pore size (diameter) distribution of AlPO<sub>4</sub> mesoporous glass (b)

2) 称取制备好的玻璃样品0.2 g,浸渍在香豆素102的乙醇溶液中24 h,然后取出玻璃样品,用乙醇溶液清洗玻璃表面的染料数次,置于120 °C的烘箱中干燥48 h,所制备的样品如表1所示。

浸析实验在室温下进行。选取5×10<sup>-3</sup> mol/L香豆素102溶液中制备的样品G-d浸渍在100 mL乙醇溶液中2周,然后在120 °C的烘箱中干燥48 h。

表1 介孔AlPO<sub>4</sub>玻璃浸渍不同浓度香豆素102的样品  
Table 1 Samples of AlPO<sub>4</sub> dipped in different concentrations of coumarin 102 solution

AlPO <sub>4</sub> glass	Coumarin 102 concentration /(mol/L)
G-a	5×10 <sup>-6</sup>
G-b	5×10 <sup>-5</sup>
G-c	5×10 <sup>-4</sup>
G-d	5×10 <sup>-3</sup>

## 2.2 光谱检测

所有玻璃样品的荧光光谱和激发光谱测量都在荧光光度计 (HORIBA Jobin-Yvon IBH FL-322 Fluorolog-3 spectrometer) 上进行, 激发光源采用 450 W 的氙灯。激发光与发射光成  $90^\circ$ , 与样品成  $60^\circ$ , 所有测试均在室温进行。

## 3 实验结果与讨论

香豆素 102 是蓝绿波段的优秀激光染料, 其分子结构如图 2 所示。

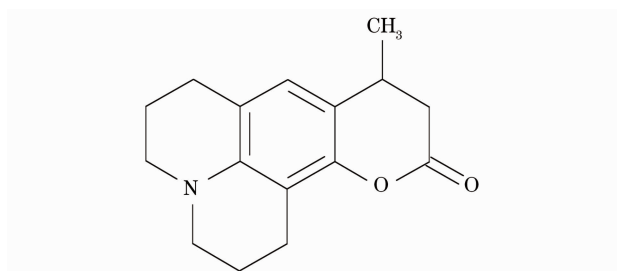


图 2 香豆素 102 分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of coumarin 102

染料的发光效率与染料的分子形态有很大的关系<sup>[18]</sup>。激光染料在固体介质中很容易形成聚集体, 聚集体是荧光猝灭的主要原因之一, 从而影响其发光性能。染料聚集体的形态和染料的化学环境相关。染料在固体介质中因受到固体的压缩, 其聚集程度比溶液中要高。根据激子理论 (Exciton theory)<sup>[18]</sup>, 染料在固体中的聚集形态可以分为荧光聚集体 (J-二聚体) 和非荧光聚集体 (H-二聚体), 其分子形态和电子跃迁示意图如图 3 所示。

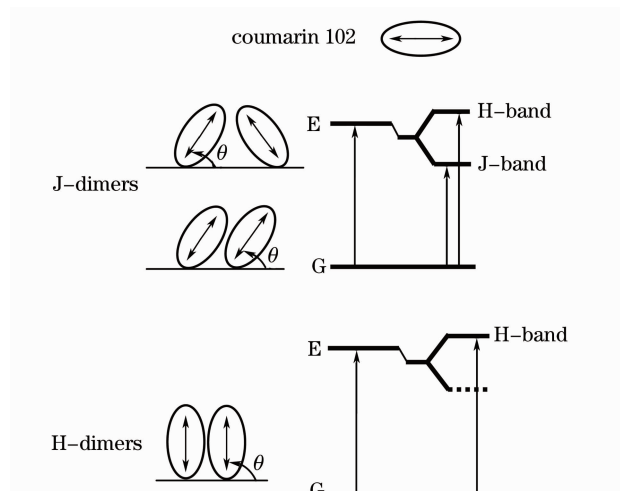


图 3 香豆素 102 分子 J-二聚体和 H-二聚体示意图  
Fig. 3 Schematic of non-fluorescent dimers H-dimers and fluorescent J-dimers of coumarin 102

椭圆代表香豆素 102 分子, 双向箭头代表电子跃迁的极化轴,  $\theta$  角为极化轴跟吸附表面的夹角 (大于  $54.7^\circ$  为非荧光的 H-二聚体, 小于  $54.7^\circ$  为荧光型的 J-二聚体)。实线代表电子从基态到激发态允许的跃迁, 虚线代表不允许的电子跃迁。从图中可以看出, 平行的 H-二聚体分子激发态能带比单分子的要宽, 意味着形成 H-二聚体在激发光谱中会导致“蓝移”。倾斜的 J-二聚体有两种形式, 一种平行倾斜, 另一种是交叉倾斜, 其激发态的能级产生分裂, 一部分“红移”, 称为 J-带; 一部分“蓝移”, 称为 H-带, 总的效果引起激发光谱分裂和增宽, 分裂的程度依赖于  $\theta$  角和聚集程度。因此, 分子聚集成 J-二聚体引起荧光变弱, 而聚集成 H-二聚体导致荧光猝灭。所以控制染料的聚集要避免 H-二聚体的形成, 其次应尽量减少 J-二聚体。采用 PMMA, 凝胶等固体基质包裹染料时仅受到压缩力很容易形成 H-二聚体, 因而发光效率低; 而  $\text{AlPO}_4$  多孔玻璃具备高的比表面积, 通过浓度梯度引起的扩散, 能大量吸附染料, 有效地利用多孔的性质分离染料, 甚至与染料形成弱的相互作用, 从而控制和避免 H-二聚体。

图 4 显示介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃镶嵌香豆素 102 在不同浓度下的归一化激发光谱。

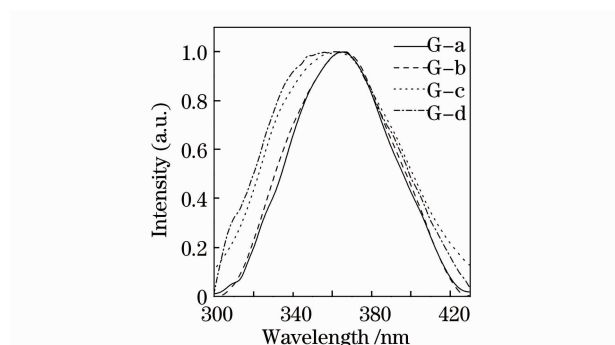


图 4 不同香豆素 102 染料浓度镶嵌的  $\text{AlPO}_4$  介孔玻璃的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectra of  $\text{AlPO}_4$  mesoporous glass doped with coumarin 102 at different concentrations

从图 4 可以得知, 位于 366 nm 处的主要激发带是由于香豆素 102 单体分子  $\pi-\pi^*$  振动引起。随着染料溶液浓度从  $5 \times 10^{-6}$  mol/L 增加至  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 主要的激发带没有移动但是明显增宽, 主要因为 J-二聚体的显著增加引起的激发带的分裂。J-二聚体的 H-带位于 341 nm, 而 J-带位于近 400 nm, 随着浓度的增加, 染料聚集程度增加, J-带强度的增加要比 H-带强度增加更为明显<sup>[19]</sup>。当染

料浓度增加到  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 时,激发带继续增宽,而且在 310 nm 处有明显的激发峰出现,该峰由于染料聚集成多聚体引起<sup>[18]</sup>。

图 5 给出了介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃镶嵌香豆素 102 在不同浓度下的归一化荧光光谱。

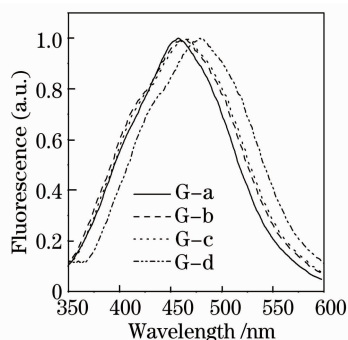


图 5 不同香豆素 102 染料浓度镶嵌的  $\text{AlPO}_4$  介孔玻璃的发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of  $\text{AlPO}_4$  mesoporous glass doped with coumarin 102 at different concentrations

从图 5 可以看出,镶嵌香豆素 102 浓度为  $5 \times 10^{-6}$  mol/L 时,主要的发射峰位于 459 nm 处,半峰全宽为 111 nm,为可调谐宽度。可以认为是大部分单体香豆素 102 分子在该玻璃中的主要荧光带。随着浓度的增加至  $5 \times 10^{-4}$  mol/L,很明显该荧光峰发生红移至 465 nm,并且可调谐宽度增至 130 nm。当浓度增加至  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 时,荧光峰“红移”至 479 nm 处,其可调谐宽度增至 135 nm。

荧光峰的“红移”与染料分子在介孔玻璃中的分子状态密切相关。香豆素 102 分子在介孔结构中被分离开,限制了分子一部分转动,同时也受到介孔“笼结构”的压缩,分子之间的相互作用增强,引起分子的能量损失<sup>[20]</sup>。随着浓度增加,香豆素 102 分子形成平行或者交叉的 J-二聚体(这由上面的激发光谱证实),J-二聚体受到激发后产生能带分裂为能量较低的 J-带和能量较高的 H-带。J-带的荧光随着聚集程度的增加所导致的能量损失也增加<sup>[17]</sup>,从而产生明显的荧光红移和增宽。而 H-带的荧光应该导致相应的蓝移至 400 nm 甚至更高能量,从激发光谱图 4 可以看出,400 nm 附近的荧光很可能被重新激发而产生猝灭,因而随着浓度和 J-二聚体聚集程度的增加,只看到荧光的明显红移。

为研究染料是否在  $\text{AlPO}_4$  玻璃中稳定,图 6 给出了 G-d 浸析 2 周前后的玻璃样品的激发光谱。

通过对比,样品通过浸析后,主要激发峰仍然在 366 nm,但是激发峰稍微变窄,这说明部分聚集的

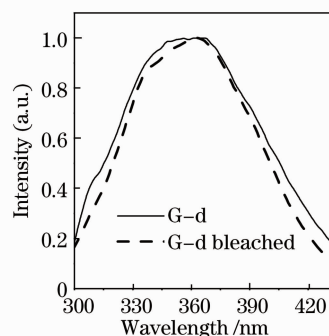


图 6 玻璃样品 G-d 未浸析和浸析 2 周后的激发光谱

Fig. 6 Excitation spectra of glass sample G-d and G-d bleached for 2 weeks

J-二聚体反扩散溶解在乙醇溶液中,但是吸附的香豆素 102 分子仍然大量存在,很可能与基体玻璃存在一定的相互作用力,能抑制和吸附住染料。图 7 给出了 G-d 样品浸析 2 周前后的荧光光谱。

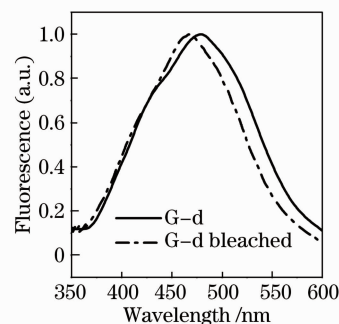


图 7 样品 G-d 浸析 2 周前后的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of sample G-d and G-d bleached for 2 weeks

可以看出,通过浸析后,荧光峰从原来的 479 nm 蓝移至 469 nm 处,该蓝移并不是因为形成 H-二聚体,而是 J-二聚体浸出后介孔中的染料分子的相互作用和聚集程度减弱,相当于稍低浓度的荧光峰。但是同  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 浓度的样品 G-c 荧光峰比较,其染料浓度稍高。所以可以说,染料在该介孔中的稳定性很好。

## 4 结 论

通过两步法制备香豆素 102 镶嵌的介孔  $\text{AlPO}_4$  玻璃。研究了不同香豆素 102 染料浓度镶嵌下的光学性质和分子形态。通过激发光谱结果可以得知,香豆素 102 在镶嵌浓度达到  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 以上时有较多 J-二聚体聚集。荧光光谱的结果显示染料的荧光峰主要位于 459 nm 处,随着浓度的增加产生明显的红移至 479 nm 处,并且其最宽可调谐波长达到 135 nm。通过浸析前后  $\text{AlPO}_4$  玻璃的激发光

谱和荧光光谱对比可以看出,浸析后仅有少量染料浸出,其主要荧光带从 479 nm 蓝移至 469 nm,染料在介孔 AlPO<sub>4</sub>玻璃中稳定性良好。

### 参 考 文 献

- 1 S. Z. Hao, I. Honma. Dye-doped photosensitive mesostructure materials [J]. *Adv. Mater.*, 1999, **11**(8): 683685
- 2 C. Ye, K. S. Lam, S. K. Lam *et al.*. Dye-doped sol-gel derived silica laser tunable from 352 nm to 387 nm [J]. *Appl. Phys. B.*, 1997, **65**(1): 109111
- 3 C. Malins, B. D. MacCraith. Dye-doped organically modified silica glass for fluorescencebased carbon dioxide gas detection [J]. *Analyst*, 1998, **123**(11): 23732376
- 4 P. Sathy, A. Penzkofer. Absorption and fluorescence spectroscopic analysis of rhodamine 6 G and oxazine 750 in porous sol-gel glasses [J]. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 1997, **109**(5): 5357
- 5 L. Justus, M. Frank. Laser emission from dye-doped mesoporous silica fiber [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(23): 17451748
- 6 Q. Y. Zhang, Z. H. Jiang. Pyromethene doped silica laser glasses by sol-gel processes [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, **69**(1): 9598
- 7 Y. Yang, M. Q. Wang, G. D. Qian *et al.*. Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs [J]. *Opt. Mater.*, 2004, **24**: 621628
- 8 Liu Wei, Xia Yuanqin, Li Xiaohui *et al.*. Properties of sol-gel and polymer host for solid-state dye lasers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(5): 707710  
刘 维, 夏元钦, 李晓晖 等. 溶胶-凝胶和聚合物固体激光染料特性 [J]. 中国激光, 2007, **34**(5): 707710
- 9 Fan Rongwei, Li Xiaohui, Xia Yuanqin *et al.*. Solid state dye laser based on copolymer of methyl methacrylate with 2-hydroxyethyl methacrylate[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(s1): 7376  
樊荣伟, 李晓晖, 夏元钦 等. 共聚物基质固体染料激光介质的特性 [J]. 中国激光, 2008, **35**(s1): 7376
- 10 Ö. Weiß, J. Loerke, U. Wüstefeld *et al.*. Host-guest interactions and laser activity in AlPO<sub>4</sub>-5/laser dye composites [J]. *J. Solid .State. Chem.*, 2002, **167**(2): 302309
- 11 D. M. Francisco, J. D. Mackenzie, L. David. Rhodamine fluorescent dimers adsorbed on the porous surface of silica gels [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(19): 73777382
- 12 Q. Y. Zhang, Z. H. Jiang, L. L. Hu *et al.*. Optical properties of pyromethene 567 doped xerogels [J]. *Chinese J. Lasers*, 1998, **A25**(8): 748752  
张勤远, 姜中宏, 胡丽丽 等. 吡咯甲川激光染料在凝胶玻璃中的光谱及激光性质 [J]. 中国激光, 1998, **A25**(8): 748752
- 13 Wu Sixin, Zhu Congshan, Xiang Shiqing *et al.*. Study of the dye doped and SiO<sub>2</sub> based blue band solid laser materials[J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(6): 555559  
武四新, 朱从善, 向世清 等. 染料掺杂的 SiO<sub>2</sub> 基蓝光波段固体激光材料的研究 [J]. 中国激光, 1999, **A26**(6): 555559
- 14 M. R. Mostafa, A. M. Youssef. Structural and surface properties of SnO<sub>2</sub>-AlPO<sub>4</sub> catalysts in relation to dehydration activities [J]. *Mater. Lett.*, 1998, **34**(3-6): 405409
- 15 J. B. Moffat. Phosphates as catalysts [J]. *Catal. Rev. Sci. Engng.*, 1978, **18**(2): 199258
- 16 R. Vetrivel, B. Viswanathan. Acid-base properties of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and phosphated catalysts [J]. *Surface Technol.*, 1984, **22**(1-3): 18
- 17 L. Zhang, B. Ansgar, H. Eckert. Mesoporous AlPO<sub>4</sub> glass from a simple aqueous sol-gel route [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(4): 897902
- 18 M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf *et al.*. The exciton models in molecular spectroscopy [J]. *Pure. Appl. Chem.*, 1965, **11**(3-4): 371393
- 19 M. Luca, K. Tongjit, A. Daniela *et al.*. Aggregation states of rhodamine 6 G in mesostructured silica films [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(42): 1622516230
- 20 A. Anedda, C. M. Carbonaro, R. Corpino *et al.*. Formation of fluorescent aggregates in rhodamine 6 G doped silica glass [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**(5-7): 481485